

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-65691

(43)公開日 平成6年(1994)3月8日

| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号    | 庁内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|---------|---------|-----|--------|
| C 2 2 C 38/00            | 3 0 2 Z |         |     |        |
| B 2 1 B 1/46             | B       | 7362-4E |     |        |
| C 2 1 D 8/02             | D       | 7412-4K |     |        |
| 9/46                     | P       |         |     |        |
| C 2 2 C 19/05            | C       |         |     |        |

審査請求 有 請求項の数 2 (全 8 頁) 最終頁に続く

|          |                     |         |   |
|----------|---------------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平4-224016         | (71)出願人 | 000232793<br>日本冶金工業株式会社<br>東京都中央区京橋 1 丁目 5 番 8 号              |
| (22)出願日  | 平成 4 年(1992) 8 月24日 | (72)発明者 | 峠 竹弥<br>神奈川県川崎市川崎区小島町 4 番 2 号 日<br>本冶金工業株式会社研究開発本部技術研究<br>所内  |
|          |                     | (72)発明者 | 津田 正臣<br>神奈川県川崎市川崎区小島町 4 番 2 号 日<br>本冶金工業株式会社研究開発本部技術研究<br>所内 |
|          |                     | (74)代理人 | 弁理士 小川 順三 (外 1 名)   |

(54)【発明の名称】 耐食性に優れる高Ni合金薄板帯及びその製造方法

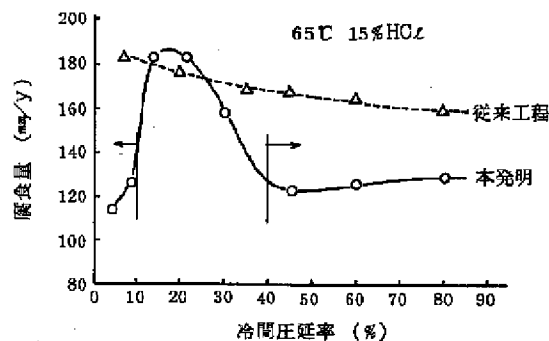
(57)【要約】 (修正有)

【目的】 薄板直接鋳造法の有効利用によって高Ni合金薄板帯の耐食性の一層の向上を図る。

【構成】 C : 0.2 % 以下、Ni : 30~70% 及び Cr : 10~30% を含み、かつ Mo : 1~20%、Ti : 0.1 ~5.0 %、Cu : 0.1 ~5.0 %、Nb : 0.1 ~5.0 %、W : 0.1 ~5.0 % 及び Al : 0.1 ~5.0 % のうちから選んだ 1 種又は 2 種以上を含有し、残部は Fe 及び不可避免的な不純物からなる組成にすると共に、X 線回折によるピーク強度で表した板表面の集合組織につき、次式

$$I_{211} / (I_{211} + I_{111} + I_{110} + I_{100}) \leq 0.30$$

(I は各結晶面のピーク強度を、I の右下の数字は各々結晶面を表わす) の関係を満足させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 C：0.2 wt%以下、

Ni：30～70wt%及び

Cr：10～30wt%を含み、かつ

Mo：1～20wt%、

Ti：0.1～5.0 wt%、

Cu：0.1～5.0 wt%、

$$I_{211} / (I_{211} + I_{111} + I_{110} + I_{100}) \leq 0.30 \quad \text{--- (1)}$$

の関係を満足することを特徴とする耐食性に優れる高Ni合金薄板帯。

【請求項2】 C：0.2 wt%以下、

Ni：30～70wt%及び

Cr：10～30wt%を含み、かつ

Mo：1～20wt%、

Ti：0.1～5.0 wt%、

Cu：0.1～5.0 wt%、

Nb：0.1～5.0 wt%、

W：0.1～5.0 wt%及び

Al：0.1～5.0 wt%のうちから選んだ1種又は2種以上を含有し、残部はFe及び不可避的不純物の組成になる溶鋼から、薄板直接鋳造法によって、厚さ：0.1～20mmの薄板帯を製造するに当たり、凝固温度から800℃に至るまで10s以上保持し、引き続く800～600℃の温度域を50℃/s以上の速度で冷却し、ついで熱間圧延を施すことなく圧下率：10%以下又は40%以上で冷間圧延し、しかるのち仕上げ焼鈍を施すことを特徴とする耐食性に優れる高Ni合金薄板帯の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐食性に優れる高Ni合金薄板帯及びその製造方法に関し、とくに薄板直接鋳造法の有効利用によって高Ni合金薄板帯の耐食性の一層の向上を図ろうとするものである。

【0002】

【従来の技術】高Ni合金は、ガスタービン部材や化学プラントパイプ、また最近ではゴミ焼却炉部材として種々の分野で広く使用されているが、最近では使用環境の劣化により、耐食性の一層の向上が望まれている。上記の要望に応えるものとして、例えば特公昭64-9392号公報では、高Ni-Cr合金につき、とくに $\Delta_1 = [Cr + 1.5 Mo + 0.8 Ti + 0.5 Cu - 100 C]$ で求められる $\Delta_1$ の値が25以上となる組成に調整した上で、容体化処理を次式； $T_f \leq 60\Delta_2 - 550$  《ここで $\Delta_2 = Ni - \{ (Cr + 1.5 Mo - 2 \times$

$$I_{211} / (I_{211} + I_{111} + I_{110} + I_{100}) \leq 0.30 \quad \text{--- (1)}$$

の関係を満足することを特徴とする耐食性に優れる高Ni合金薄板帯である。

【0006】また本発明は、C：0.2%以下、Ni：30～70%及びCr：10～30%を含み、かつMo：1～20%、Ti：0.1～5.0%、Cu：0.1～5.0%、Nb：0.1～5.0%、W：0.1～5.0%及びAl：0.1～5.0%のうちから選

\* Nb：0.1～5.0 wt%、

W：0.1～5.0 wt%及び

Al：0.1～5.0 wt%のうちから選んだ1種又は2種以上を含有し、残部はFe及び不可避的不純物からなり、X線回折によるピーク強度で表した板表面の集合組織が、次式(1)

【数1】

※0)<sup>2</sup>/12] - 35C - 27N + 14]》を満足する温度で行うことを提案している。上記の製造法は、成分調整と熱処理との組み合わせによって耐食性の向上を試みたものであるが、製造工程については、従来通り、鋳造—鍛造—熱間圧延—熱処理—中間圧延—熱処理という煩雑で多数の工程を必要とする。

【0003】ところで近年、双ロール法や単ロール法等の薄板直接鋳造法を利用して、溶鋼から直接、薄板帯を製造する技術の開発が進められている(例えば、特公平4-2338号公報等)。しかしながら上記の薄板直接鋳造法にて製造が試みられている鋼種は、SUS304、SUS430等を中心とするステンレス鋼(特公平4-24413号公報、特公平4-24414号公報)であり、高Ni合金に適用した例はない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記したような薄板直接鋳造法を利用した高Ni合金薄板帯の製造に係り、かかる薄板直接鋳造法の特長を活かすことにより、省工程のみならず、高Ni合金薄板帯の耐食性の一層の向上を図ったものである。なお薄板直接鋳造法の適用に当たっては、適用鋼種の金属学的特性を考慮して、その製造条件を特定する必要がある、従来工程における製造条件をそのまま、さらには同じ薄板直接鋳造法であっても他鋼種の製造条件をそのまま利用することができないのは言うまでもない。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、C：0.2 wt%以下(以下単に%で示す)、Ni：30～70%及びCr：10～30%を含み、かつMo：1～20%、Ti：0.1～5.0%、Cu：0.1～5.0%、Nb：0.1～5.0%、W：0.1～5.0%及びAl：0.1～5.0%のうちから選んだ1種又は2種以上を含有し、残部はFe及び不可避的不純物からなり、X線回折によるピーク強度で表した板表面の集合組織が、次式(1)

【数2】

だ1種又は2種以上を含有し、残部はFe及び不可避的不純物の組成になる溶鋼から、薄板直接鋳造法によって、厚さ：0.1～20mmの薄板帯を製造するに当たり、凝固温度から800℃に至るまで10s以上保持し、引き続く800～600℃の温度域を50℃/s以上の速度で冷却し、ついで熱間圧延を施すことなく圧下率：10%以下又は40%以

上で冷間圧延し、しかるのち仕上げ焼鈍を施すことを特徴とする耐食性に優れた高Ni合金薄板帯の製造方法である。

【0007】以下、本発明を具体的に説明する。まず本発明の解明経緯について説明する。さて、発明者らは、薄板直接鑄造法による高Ni合金薄板帯の製造に関する研究の過程で、耐食性の良否は、板表面の集合組織と強い相関があることの知見を得た。そこで本発明では、板表面の集合組織と耐食性との関係について調査した。ここに板表面の集合組織は、板表面をX線回折したときの各結晶面(hkl)のピーク強度 $I_{hkl}$ によって表すことができ、たとえば $I_{100}$ とは(100)面のピーク強度のことである。図1に、インコロイ800合金について、各結晶面と耐食性との関係について調べた結果を示す。同図より明らかなように、(211)面は、(111)、(110)、(100)面等に比較して特に臨界電流密度が高く、耐食性に劣ることが判明した。

【0008】そこで本発明では、(211)面の生成を抑制することにより、換言すると(211)面ピーク強度を一定値以下に抑えることによって耐食性の向上を図るものとし、この観点から、(211)面からの回折ピーク強度 $I_{211}$ を全結晶面からの回折ピーク強度( $I_{211} + I_{111} + I_{110} + I_{100}$ )に対し、どの程度に抑制すれば良好な耐食性が得られるかについて検討した。その結果、(211)面回折ピーク強度 $I_{211}$ の全回折ピーク強度( $I_{211} + I_{111} + I_{110} + I_{100}$ )に対する比 $I_{211} / (I_{211} + I_{111} + I_{110} + I_{100})$ を0.30以下にすれば、所望の耐食性が得られることが究明されたのである。なお、上述したような集合組織になる薄板帯を、従来の通常工程で製造することはできない。というのは、熱間圧延を施すと(211)面が強く発達するため、その後

【0009】

【作用】本発明において、成分組成を上記の範囲に限定した理由を以下に述べる。

C: 0.2 %以下

Cは、所望の強度を確保のために添加するけれども、含有量が0.2%を超えると炭化物が生成し易くなり、耐食性の劣化を招くので、0.2%以下の範囲で含有させるものとした。

【0010】Ni: 30~70%

Niは、強度、耐食性及びクリープ強度を向上させるために添加される有用成分であるが、30%未満ではその効果が充分ではなく、一方70%を超えるとその効果は飽和に達し、むしろ高価になる不利が生じるので、30~70%の範囲に限定した。

【0011】Cr: 10~30%

Crは、耐食性を向上させるために不可欠の元素であるが、10%に満たないと耐食性の改善効果に乏しく、一方

30%を超えるとその効果は飽和に達するので、10~30%の範囲に限定した。

【0012】Mo: 1~20%、Ti: 0.1~5.0 %、Cu: 0.1~5.0 %、Nb: 0.1~5.0 %、W: 0.1~5.0 %、Al: 0.1~5.0 %

Mo、Ti、Cu、Nb、W及びAlはいずれも、 $\gamma'$ 相[Ni<sub>3</sub>(Al, Ti)]等を分散析出させ、分散強化により合金の強度を向上させる有用元素であるが、それぞれ下限未満ではその添加効果に乏しく、一方上限を超えて添加すると加工性の劣化を招くので、これらの元素はそれぞれ上記の範囲で添加するものとした。

【0013】次に、製造条件を、前記のように限定した理由について説明する。一般に、薄板直接鑄造法によれば、凝固時に(100)面が強く発達するので、本発明で所期した(211)面の少ない集合組織を形成する上では有利である。しかしながら、その後に施す圧延処理によって(211)面の量は増加する。そこで本発明法では、熱間圧延を省略するだけでなく、冷間圧延の前段階までに、(100)面を十分に発達させておき、その後の冷間圧延による(211)面の成長を極力抑制するものとした。

【0014】まず本発明に適用される薄板直接鑄造法については、溶鋼から直接冷間圧延を施す程度の板帯を鑄造可能なものであればいずれでもよく、双ロール法、単ロール法及び双ベルト法等、従来公知の方法いずれもが適用可能である。ここに、鑄片厚は0.1~20mmとする必要がある。というのは、厚みが0.1mm未満では凝固速度が速すぎて(100)面の発達が充分ではなく、場合によっては非晶質となるからであり、一方20mmを超えると冷間圧延に大きな力を必要とし、実用的ではないからである。

【0015】次に凝固温度から800℃に至るまでは少なくとも10s間保持する必要がある。というのは、保持時間が10sに満たないと、(100)面の発達が十分ではなく、後工程において(211)面の発達を誘起するおそれがあるからである。

【0016】また、800℃から600℃までの温度域については、50℃/s以上の速度で冷却する必要がある。というのは、この温度域は $\gamma'$ 相等が析出する温度域であるが、 $\gamma'$ 相はその後の冷間加工性を劣化させるため、凝固時には存在しないことが好ましいところ、上記温度域を50℃/s以上の速度で冷却すれば、かかる析出相の析出をほぼ抑制することができるからである。

【0017】ついで、上述のようにして(100)面を十分に発達させた薄板帯に対し、冷間圧延を施すわけであるが、この冷間圧延において(211)面の成長を抑制するには、その圧下率がとくに重要である。図2に、インコロイ800合金について、冷延圧延における圧下率と $I_{211} / (I_{211} + I_{111} + I_{110} + I_{100})$ 比との関係について調べた結果を、また図3には、同合金について冷延圧下率と腐食量との関係について調べた結果を、それぞ

10

20

30

40

50

れ示す。なお各図中、破線で示した成績は、従来工程に従って得た合金についての調査結果である。図2、3より明らかなように、圧下率が10%超、40%未満の場合は(211)面が発達し、 $\{I_{211} / (I_{211} + I_{111} + I_{110} + I_{100})\} > 0.30$  となる結果、耐食性の劣化を招いている。

【0018】そこで本発明では、冷間圧延における圧下率については、10%以下又は40%以上の範囲に限定したのである。なお本発明において、冷間圧延は一回に限定されるものではなく、所望の板厚に応じて複数回の冷間圧延を行うこともできる。ただし、各冷間圧延時の圧下率は上述の条件(10%以下又は40%以上)を満足させることが必要である。

【0019】最後に、仕上げ焼鈍については、通常用いられる温度範囲すなわち950~1200℃の温度域で行えば良い。また、必要に応じて時効処理を施すことも可能で

ある。

#### 【0020】

【実施例】表1に示す種々の成分組成になる溶鋼を、高周波誘導炉でそれぞれ10kg溶解し、双ロール式薄板直接鑄造法により厚さ2.0mmの鑄片とした後、表2に示す条件で薄板とした。なお、仕上げ焼鈍は、1000℃、20分、水冷で同一である。かくして得られた高Ni合金薄板の耐食性について調べた結果を、表2に併せて示す。また表2には、比較のため、18トン普通造塊プレス分塊熱間圧延(4.0mm厚)ー熱処理(1000℃)ー冷間圧延(3.0mm厚)ー熱処理(1000℃)からなる従来工程で製造した製品の調査結果についても併記する。なお耐食性は、65℃、15%HC1及び80℃、15%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の腐食減量(mm/y)で評価した。

#### 【0021】

#### 【表1】

【0022】

7

【表1】

(%)

| 鋼種 | C    | Ni   | Cr   | Fe | 他元素                  | 備考        |
|----|------|------|------|----|----------------------|-----------|
| A  | 0.04 | 31.2 | 20.5 | 残  | Ti : 0.50            | インコロイ 800 |
| B  | 0.03 | 42.1 | 20.7 | "  | Ti : 1.03, Cu : 1.74 | インコロイ 825 |
| C  | 0.03 | 62.3 | 22.1 | "  | Nb : 4.4             | インコネル 625 |
| D  | 0.12 | 50.9 | 15.8 | "  | W : 4.4              | ハステロイ C   |

【表2】

(5)

8

特開平6-65691

| No. | 鋼 種 | 凝固温度から<br>800℃までの<br>時間 (s) | 800 ~ 600℃<br>間の冷却速度<br>(℃/s) | 圧下率<br>(%) | $I_{211} / (I_{211} + I_{111} + I_{110} + I_{100})$ | 65℃15%<br>HCl<br>(mm/y) | 80℃15%<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>(mm/y) | 備 考 |
|-----|-----|-----------------------------|-------------------------------|------------|---|-------------------------|--|-----|
| 1   | A   | 12                          | 70                            | 7          | 22  | 121                     | 11   | 適合例 |
| 2   | A   | 12                          | 70                            | 45         | 20  | 128                     | 13   | "   |
| 3   | B   | 20                          | 90                            | 45         | 20  | 60                      | 9  | "   |
| 4   | B   | 20                          | 90                            | 80         | 18  | 67                      | 10   | "   |
| 5   | C   | 15                          | 100                           | 10         | 25  | 40                      | 5  | "   |
| 6   | C   | 15                          | 100                           | 50         | 25  | 47                      | 6  | "   |
| 7   | D   | 25                          | 60                            | 7          | 21  | 12                      | 2  | "   |
| 8   | D   | 25                          | 60                            | 80         | 16  | 13                      | 2  | "   |
| 9   | A   | * 7                         | 70                            | 45         | 35  | 166                     | 20   | 比較例 |
| 10  | B   | 15                          | * 40                          | 60         | 55  | 80                      | 15   | "   |
| 11  | C   | 15                          | 70                            | * 20       | 60  | 66                      | 10   | "   |
| 12  | D   | * 5                         | 80                            | * 30       | 70  | 20                      | 4  | "   |
| 13  | A   | * 5                         | * 30                          | 50         | 60  | 158                     | 18   | "   |
| 14  | B   | 通 常 工 程                     |                               |            | 55  | 80                      | 15   | "   |

\*は本発明の範囲外であることを示す

【0023】表2から明らかなように、この発明に従い得られた高Ni合金薄板はいずれも、 $I_{211} / (I_{211} + I_{111} + I_{110} + I_{100})$  が 0.30 以下で、良好な耐食性が得られたのに対し、従来法で得られた高Ni合金薄板の  $I_{211} / (I_{211} + I_{111} + I_{110} + I_{100})$  は全て 0.30 を超え、その結果十分満足いく程の耐食性は得られなかった。

【0024】

【効果】かくして本発明によれば、従来よりも耐食性に優れた高Ni合金薄板帯を、省工程に併せて得ることがで

き、その工業的意義は極めて大きい。

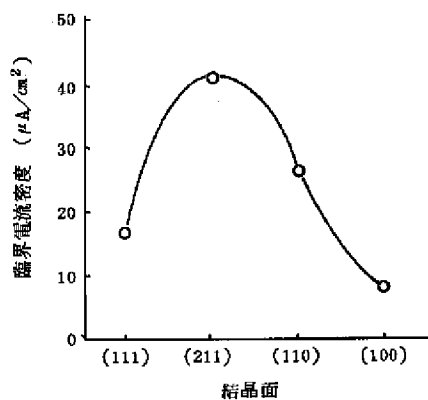
【図面の簡単な説明】

【図1】インコロイ800 合金の各結晶面と 5 %H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中での臨界電流密度との関係を示したグラフである。

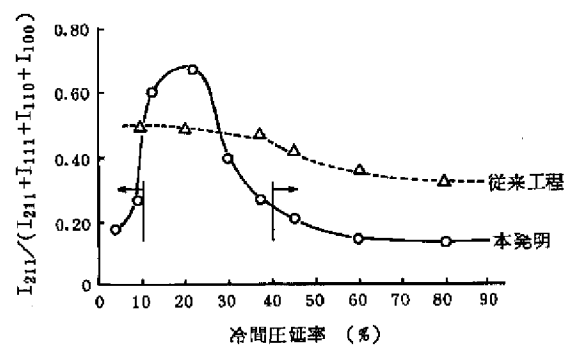
【図2】インコロイ800 合金の冷延圧下率と  $I_{211} / (I_{211} + I_{111} + I_{110} + I_{100})$  比との関係を示したグラフである。

40 【図3】インコロイ800 合金の冷延圧下率と耐食性 (65℃, 15% HCl 中での腐食量) との関係を示したグラフである。

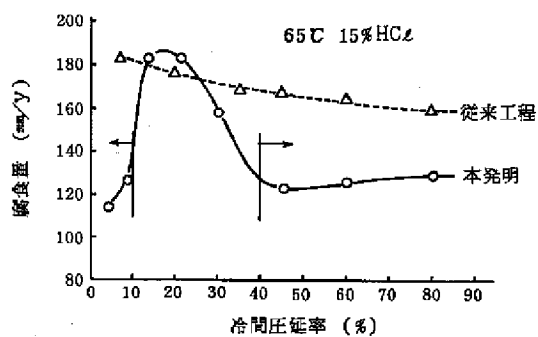
【図1】



【図2】



【図3】



【手続補正書】

【提出日】平成5年5月21日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

\* 【補正内容】

【0021】

【表1】

\*

(%)

| 鋼種 | C    | Ni   | Cr   | Fe | 他元素                                    | 備考        |
|----|------|------|------|----|--|-----------|
| A  | 0.04 | 31.2 | 20.5 | 残  | Ti: 0.50                               | インコロイ 800 |
| B  | 0.03 | 42.1 | 20.7 | 〃  | Mo: 3.0, Ti: 1.03<br>Cu: 1.74, Nb: 4.4 | インコロイ 825 |
| C  | 0.03 | 62.3 | 22.1 | 〃  | Mo: 8.9, Nb: 4.4                       | インコネル 625 |
| D  | 0.12 | 50.9 | 15.8 | 〃  | Mo: 16.4, W: 4.4                       | ハステロイ C   |

フロントページの続き

| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|--------|-----|--------|
| C 2 2 C                  |      | 30/00  |     |        |
|                          |      | 38/50  |     |        |
| C 2 2 F                  |      | 1/10   | H   |        |